

Process for the extraction of natural carotenoid dyes

Patent number: DE4429506
Publication date: 1996-02-22
Inventor: HEIDLAS JUERGEN DR (DE); CULLY JAN DR (DE); WIESMUELLER JOHANN (DE); VOLLBRECHT HEINZ-RUEDIGER DR (DE)
Applicant: SUEDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF (DE)
Classification:
- **international:** C09B61/00; C09B67/54; B01D11/00; C07C403/00; A23L1/27; C07B63/00
- **european:** A23L1/275B2; B01D11/02B; C07C175/00B; C09B61/00
Application number: DE19944429506 19940819
Priority number(s): DE19944429506 19940819

Also published as:

 WO9606138 (A1)
 US5789647 (A1)

[Report a data error here](#)**Abstract of DE4429506**

The invention concerns a method of extracting carotenoid dyes from pre-dried natural basic materials by means of compressed gases, such as propane and/or butane. In order to facilitate and complete the extraction process, organic entrainers can additionally be introduced. This method enables large yields of highly concentrated carotenoid dyes to be extracted.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift
⑯ ⑯ DE 44 29 506 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
C 09 B 61/00
C 09 B 67/54
B 01 D 11/00
C 07 C 403/00
A 23 L 1/27
C 07 B 63/00

⑯ ⑯ Aktenzeichen: P 44 29 506.5
⑯ ⑯ Anmeldetag: 19. 8. 94
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 22. 2. 96

⑯ ⑯ Anmelder:
SKW Trostberg AG, 83308 Trostberg, DE
⑯ ⑯ Vertreter:
H. Weickmann und Kollegen, 81679 München

⑯ ⑯ Erfinder:
Heidlas, Jürgen, Dr., 83308 Trostberg, DE; Cully, Jan, Dr., 84518 Garching, DE; Wiesmüller, Johann, 84518 Garching, DE; Vollbrecht, Heinz-Rüdiger, Dr., 83352 Altenmarkt, DE

⑯ ⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	31 14 593 C1
DE-AS	14 93 190
DE	43 42 798 A1
DE	41 33 047 A1
DE	35 32 957 A1
DD	41 362
GB	22 13 806 A

⑯ ⑯ Verfahren zur Extraktion natürlicher Carotinoid-Farbstoffe

⑯ ⑯ Beschrieben wird ein Verfahren zur Extraktion von Carotinoid-Farbstoffen aus vorgetrockneten natürlichen Ausgangsmaterialien mit Hilfe von verdichteten Gasen, wie Propan und/oder Butan, wobei zur Erleichterung und Ver vollständigung des Extraktionsvorganges zusätzlich organische Schleppmittel eingespeist werden können. Mit Hilfe dieses Verfahrens werden in großer Ausbeute hochkonzentrierte Carotinoid-Farbstoffe gewonnen.

DE 44 29 506 A 1

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Extraktion von Carotinoid-Farbstoffen aus natürlichen Ausgangsmaterialien mit verdichteten Gasen.

Carotinoide sind gelb bis tiefrot gefärbte Polyenfarbstoffe, die im Pflanzen- und im Tierreich weit verbreitet sind. Ihre Farbe geht auf ein Tetraterpenoid-Gerüst mit konjugierten Doppelbindungen zurück. Entsprechend ihrer funktionellen Gruppen unterscheidet man die Carotinoide in die Carotine (reine Kohlenwasserstoffe) und die Xanthophylle (mit polaren Substituenten am Kohlenstoffgerüst). Mit der veralteten Bezeichnung "Lipochrome" wurde den fettlöslichen Eigenschaften dieser Farbstoffe Rechnung getragen.

Ihrer starken Färbewirkung und ihrer vielfältigen Einsatzmöglichkeit hat sich traditionell auch die Lebensmittelindustrie bedient. Obwohl die Carotinoide in der Natur weit verbreitet sind, konnte sich die Industrie aber über lange Zeit hinweg kaum ergiebige Quellen erschließen, aus denen sie Carotinoide in größeren Mengen wirtschaftlich gewinnen konnte. Erst die Methoden der chemisch-synthetischen Industrie führten über die Herstellung synthetischer Carotinoide in kostengünstigere Bereiche.

Ein zunehmend kritisches Verbraucherverhalten sowie die daraus resultierende Nachfrage nach "natürlichen" Lebensmitteln und Farbstoffen hat der modernen Lebensmitteltechnologie nunmehr die Aufgabe gestellt, Lebensmittelzusatzstoffe bereitzustellen, die aus natürlichen Quellen stammen und darüberhinaus schonend und naturbelassen aufgearbeitet wurden. In jüngster Zeit bieten Fermentationsverfahren die Möglichkeit, Carotinoide auf mikrobiologischem Weg und damit natürlich und in größeren Mengen zu gewinnen.

Zur Isolierung der Carotinoid-Farbstoffe aus natürlichen Quellen wurden in der Vergangenheit die unterschiedlichsten Verfahren entwickelt. So beschreibt bspw. die US-Patentschrift Nr. 2 170 872 eine Methode zur Extraktion von Carotinoiden, bei der das pflanzliche Material zum Aufschluß der fettlöslichen Matrixbestandteile zunächst mit Natronlauge behandelt werden muß, dann mit Wasserdampf erhitzt wird und schließlich mit Petrolether oder Hexan extrahiert wird. Der so gewonnene Extrakt muß abschließend mit Wasserdampf destilliert und die wäßrige Phase mit einem Öl erneut extrahiert werden. Die anfallende ölige Lösung wird als färbendes Produkt eingesetzt.

Die Verwendung organischer Lösemittel ist immer noch weit verbreitet, um ausgehend von getrockneten Naturstoffen Carotinoide in größeren Mengen zu gewinnen. Eine derartige Methode ist der US-Patentschrift Nr. 1 988 031 zu entnehmen, derzufolge man pflanzliches Material, insbesondere Karotten, zunächst mit lipophilen Lösemitteln wie Propylalkohol versetzt, um die Carotinoid-Farbstoffe auf diese Weise zu präzitieren. Das so gewonnene Karottenpulver wird anschließend mit Petrolether wiederholt extrahiert und konzentriert, wobei die Carotinoid-Farbstoffe immer mehr auskristallisieren.

Ein lösemittelfreies Verfahren bietet die WO 92/18 471 an. Dabei wird der von pflanzlichem Material stammende Extrakt in eine Carotinoid-haltige Flüssigfraktion und eine Pulpe getrennt und die Flüssigfraktion mit Salzen wie CaCl_2 versetzt, wobei die Carotinoide ausgefällt werden.

Prinzipiell hat es sich allerdings als vorteilhaft erwie-

sen, bei der Extraktion der Carotinoide die begleitenden Fettstoffe zu entfernen, die sonst mit in den Extrakt übergehen und anschließend — insbesondere bei niedrigen Carotinoidkonzentrationen — die Kristallisation der Farbstoffe stören würden. Aus dieser Erfahrung heraus wurde deshalb oft der Verfahrensweg beschritten, die störenden Öle zu verseifen, wie bspw. gemäß US 2 032 006. Das dort beschriebene Verfahren bedient sich bereits der von Preston et al. (Food Chem. 5(1), 47, 1980) beschriebenen Erkenntnis, daß hohe Prozeßtemperaturen bei der Gewinnung von Carotinoiden vermieden werden sollten, da diese Verbindungen sehr thermolabil sind und bei erhöhten Temperaturen zur Isomerisierung der Doppelbindungen und/oder zur Zersetzung neigen.

Die rasante Entwicklung der Extraktion von Naturstoffen mit Hilfe von z. B. verdichteten Gasen hat es möglich gemacht, Carotinoid-Farbstoffe unter schonenderen Prozeßbedingungen als den beschriebenen zu gewinnen. So wird u. a. im US-Patent Nr. 4 400 398 eine Extraktionsmethode mit überkritischem CO_2 beschrieben, die mehrere Stufen durchläuft, wobei zunächst aromatische Verbindungen (Scharfstoffe) aus Rotem Pfeffer abgetrennt werden und das beladene überkritische Gas dann aufgereinigt wird, um es schließlich zur Farbstoffextraktion erneut einzusetzen; die Drücke betragen im Schritt der Farbstoffextraktion > 350 bar.

Die allgemein notwendigen Verfahrensparameter bei der Farbstoff-Extraktion mit überkritischem CO_2 , wie sehr hohe Drücke (bis zu 700 bar) und äußerst hohe spezifische Gasdurchsatzraten, lassen aber nur sehr unbefriedigende Extraktionsergebnisse hinsichtlich der Gewinnung von Carotinoid-Farbstoffen zu, weshalb sich die Anwendung der CO_2 -Extraktion zur Farbstoffgewinnung auch als unwirtschaftlich erwiesen hat.

Ein neueres, in der US-Patentschrift 5 264 212 beschriebenes Extraktionsverfahren zieht zwar ebenfalls überkritisches CO_2 heran, es umgeht aber die für die Extraktion von Carotinoiden üblicherweise notwendigen hohen Drücke, indem es nicht die Farbstoffe, sondern die unerwünschten Begleitstoffe aus Rotem Pfeffer extrahiert, die Farbstoffe aber im Ausgangsmaterial beläßt. Der gravierende Nachteil dieser Methode besteht allerdings darin, daß auf diese Weise Carotinoid-Farbstoffe mit nur sehr geringer Reinheit erhalten werden, da zusammen mit den Farbstoffen auch der überwiegende Anteil der komplexen Naturstoffmatrix im Rückstand verbleibt.

Aus den beschriebenen Nachteilen des Standes der Technik heraus hat sich deshalb die Aufgabe gestellt, ein sowohl in technischer als auch in wirtschaftlicher Hinsicht verbessertes Verfahren zur Extraktion von Carotinoid-Farbstoffen bereitzustellen, mit dem es möglich ist, Carotinoide in hohen Konzentrationen bei gleichzeitig großer Ausbeute zu isolieren.

Gelöst wurde diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Extraktion von Carotinoid-Farbstoffen aus natürlichen Ausgangsverbindungen mit verdichteten Gasen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das vorgetrocknete Ausgangsmaterial mit verdichtetem Propan und/oder verdichtetem Butan ggf. in Gegenwart eines organischen Schleppmittels bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C und Drücken zwischen 10 und 200 bar extrahiert wird.

Trotz der bekannt guten Lösevermögen von sowohl verdichtetem Propan als auch verdichtetem Butan für lipophile Stoffe wurde überraschend festgestellt, daß die Löslichkeit großer Gehalte an Carotinoid-Farbstoffen

in den beiden genannten Gasen oder Mischungen davon deutlich verbessert wird, wenn zusätzlich ein organisches Schleppmittel als Co-Solvans eingesetzt wird. Dies ist umso überraschender, als die Summe aus den Einzellösevermögen der in Frage kommenden Schleppmittel wie auch der Lösemittel Propan und Butan ein deutlich schlechteres Gesamtlösevermögen erwarten ließen, als die tatsächliche Mischung dieser Solventien letztlich zeigt.

Auf der anderen Seite war nicht zu erwarten, daß die Extraktion von Naturstoffen mit niedrigeren Carotinoid-Gehalten bei den gewählten z. T. sehr hohen Temperaturbereichen auch ohne den Zusatz von organischen Schleppmitteln nahezu quantitativ verläuft.

Zur Durchführung der vorliegenden Erfindung hat es sich als nützlich erwiesen, das jeweilige Ausgangsmaterial tierischen, pflanzlichen oder mikrobiologischen Ursprungs auf einen Wassergehalt von < 80 Gew.-% nach dem Stand der Technik vorzutrocknen, wobei ein verbleibender Wasseranteil von < 50 Gew.-% zu bevorzugen ist; die besten Extraktionsergebnisse lassen sich mit extrem trockenem Extraktionsgut mit Wassergehalten < 10 Gew.-% erzielen. Als Ausgangsmaterial besonders geeignet erwiesen haben sich pflanzliche Naturstoffe wie Paprika, Karotten, Schalen von Citrusfrüchten oder bestimmte Teile von Blumen wie Tagetes-Blüten, die erst getrocknet, dann zermahlen und/oder pelleiert werden. Als tierische Quellen haben sich insbesondere getrocknete Teile von Krustentieren empfohlen.

Besonders bei Ausgangsmaterialien mit hohen Gehalten an Carotinoid-Farbstoffen wie z. B. entsprechende Fermentationsrückstände ist es erfundungswesentlich, die Extraktion in Gegenwart eines organischen Schleppmittels durchzuführen. Für diesen Zweck sollten Solventien gewählt werden, die entsprechend der Direktive der EG-Kommission 88/344/CEE (Journal officiel des communautés européennes No. L 157/28 vom 24.06.1988) als Lösemittel der Gruppe 1 uneingeschränkt für den Einsatz in der Lebensmitteltechnologie geeignet sind. Hier ist — neben den eigentlich erfundungsgemäßen Lösemitteln Propan und Butan — bevorzugt ein Vertreter aus der Reihe Aceton, Ethylacetat, Butylacetat und Ethanol auszuwählen; es können aber auch gemäß vorliegender Erfindung andere kurzkettige Alkohole mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methanol aber auch Butanol, Petrolether und andere reine Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, herangezogen werden.

Die für diesen Zweck zu wählende Konzentration der eingespeisten Schleppmittel kann in relativ weiten Bereichen variiert werden und ist auf den jeweils zu extrahierenden Naturstoff abzustimmen. Verfahrenstechnische Überlegungen lassen die einzuspeisenden Schleppmittelmengen möglichst gering und gleichzeitig den spezifischen Lösemitteldurchsatz nahe dem Minimum halten. Unter Berücksichtigung dieser Vorgaben haben sich für das vorliegende Verfahren Schleppmittelkonzentrationen zwischen 5 und 50 Gew.-% bezogen auf die Menge an sich im Extraktor befindlichem verdichten Gas(-gemisch) als geeignet erwiesen, wobei die Berücksichtigung wirtschaftlicher Aspekte einen bevorzugten Bereich von 10 bis 30 Gew.-% nahelegt.

Bezüglich des Verfahrensparameters Druck hat es sich als günstig erwiesen, beim erfundungsgemäßen Extraktionsverfahren mit deutlich niedrigeren Drücken zu arbeiten als sie bspw. aus der CO₂-Extraktionstechnik bekannt sind. So hängt der Extraktionsdruck der vorliegenden Erfindung zwar von der Zusammensetzung des

jeweiligen verdichten Gas(-gemisch)es ab, die Pressdrücke bewegen sich aber stets im bevorzugten Bereich zwischen 15 und 40 bar, wobei der Druck bei Verwendung von verdichtetem Propan < 40 bar und bzgl. verdichtetem Butan < 20 bar sein kann. Selbstverständlich sind auch höhere Verfahrensdrücke anwendbar, jedoch sind diese erstens aus verfahrenstechnischer Sicht nicht unbedingt notwendig und zum zweiten wird man auch unter anderen Gesichtspunkten immer bestrebt sein, den Verfahrensdruck möglichst niedrig zu halten.

Mit den angegebenen Drücken sind natürlich die Extraktionstemperaturen eng korreliert. Neben dem erfundungswesentlichen, breiten Temperaturbereich von 20 bis 100°C hat es sich für eine effektive Verfahrensdurchführung als sehr günstig erwiesen, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50 und 90°C zu extrahieren.

Dem eigentlichen Extraktor ist ein Extraktabscheider nachgeschaltet, in dem der Farbstoff-Extrakt ggf. zusammen mit dem Schleppmittel aus dem Extraktionsgas abgeschieden wird. Vor allem der Druck muß sich in diesem Modul im Hinblick auf eine optimale Extraktseparation deutlich vom eigentlichen Extraktionsdruck unterscheiden und soll daher im Extraktabscheider gemäß Erfindung auf 5 bis 10 bar abgesenkt werden. Die Temperatur soll auf > 45°C eingestellt werden. Die genannten Änderungen im Extraktabscheider können zeitlich parallel vorgenommen werden, es kann aber auch die jeweils günstigere Verfahrensmaßnahme ausgewählt werden. Ziel der erwähnten Vorgehensweise ist eine deutliche Gasphasentrennung, mit deren Hilfe das Lösemittel vom Schleppmittel-haltigen Extrakt separiert werden kann.

Im Anschluß wird der abgeschiedene Schleppmittelhaltige Extrakt abgezogen und der Farbstoff vorzugsweise aus dem Extrakt durch entsprechende Kühlung auskristallisiert.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens werden die begleitenden Fettstoffe mit dem verdichten Gas(-gemisch) ohne Schleppmitteltzusatz vorextrahiert, wobei die Triglyceridfraktionen nahezu vollständig, die Carotinoid-Farbstoffe jedoch nur zum Teil abgetrennt werden. Die Farbstoffextraktion wird anschließend unter Zudosierung des Schleppmittels vervollständigt, wodurch ein Extrakt mit stark angereicherten Farbstoffen erhalten wird.

Im Zuge der Bereitstellung wirtschaftlicher und ökologisch-sinnvoller Verfahren folgt das erfundungsgemäße Extraktionsverfahren üblicherweise dem Prinzip des Kreisprozesses. Sowohl das Extraktionsgas als auch das Schleppmittel werden dabei zurückgewonnen und erneut in den Prozeß eingeschleust.

Die nachfolgend aufgeführten Beispiele verdeutlichen anschaulich die beschriebenen Vorteile des erfundungsgemäßen Verfahrens.

Beispiel 1

Carotinoid-Extraktion von pflanzlichem Ausgangsmaterial ohne Schleppmittel

200 g eines handelsüblichen edelsüßen Paprikapulvers (Carotinoidgehalt: 0,34 Gew.-%, Wassergehalt: 11 Gew.-%) wurden bei 20 bar und 45°C mit 1 kg verdichtetem Propan durchströmt. Anschließend wurden im Extraktabscheider bei 8 bar und 50°C 22 g tiefrotes Öl gesammelt. Die Bestimmung des Carotinoidgehaltes im Extraktionsrückstand (178 g) ergab 0,08 Gew.-%. Die Extraktionsausbeute nach der Farbstoffkristallisation

betrug somit 71 Gew.-% bezogen auf den Gesamtcarotinoid-Gehalt im Ausgangsmaterial.

Beispiel 2

Carotinoid-Extraktion von Fermentationsrückstand mit Aceton als Schleppmittel

200 g getrockneter Fermentationsrückstand eines Carotinoid-bildenden Pilzes aus der Klasse der Zygomyceten (Carotinoidgehalt: 5,4 Gew.-%, Wassergehalt: 7 Gew.-%) wurden zunächst mit 1 kg verdichtetem Propan bei 30 bar und 70°C extrahiert. Anschließend wurden weitere 1,5 kg Propan unter zusätzlicher Einspeisung von Aceton (25 Gew.-% bezogen auf Propan) durch den Extraktionsautoklaven geführt. Der Extraktionsrückstand wurde anschließend mit 0,5 kg Propan nachextrahiert, um das Schleppmittel aus dem Rückstand zu entfernen. Die entsprechenden Extrakte wurden gemeinsam im Extraktabscheider bei 6 bar und 50°C gesammelt. Nach der Entnahme aus dem Extraktabscheider wurde das Aceton destillativ entfernt, wobei 134 g tiefroter Extrakt erhalten wurden, aus dem das p-Carotin auskristallisiert wurde. Die Gesamtcarotinoid-Bestimmung im Extraktionsrückstand (66 g) ergab 2,2 Gew.-%. Die Extraktionsausbeute an Carotinoiden betrug somit 86% bezogen auf den Gehalt des Ausgangsmaterials.

Beispiel 3

Carotinoid-Extraktion von Fermentationsrückstand mit Ethylacetat als Schleppmittel

200 g des Fermentationsrückstandes aus Beispiel 2 wurden unter den dort genannten Bedingungen extrahiert, wobei anstelle von Aceton (25 Gew.-% bezogen auf Propan) Ethylacetat als Schleppmittel eingesetzt wurde. Nach dem Entfernen des Schleppmittels aus den gesammelten Extrakten wurden 120 g tiefrotes Öl isoliert. Der Gesamtcarotinoid-Gehalt im Extraktionsrückstand (80 g) betrug 3,2 Gew.-%. Die Extraktionsausbeute an Carotinoid betrug nach dem Kristallisationsschritt 69% bezogen auf den Gehalt des Ausgangsmaterials.

Beispiel 4

Carotinoid-Extraktion von Fermentationsrückstand mit Ethanol als Schleppmittel

200 g des Fermentationsrückstandes aus Beispiel 2 wurden unter den dort genannten Bedingungen extrahiert, wobei anstelle von Aceton 20 Gew.-% Ethanol (99,8%ig) als Schleppmittel eingesetzt wurde. Nach dem Abdestillieren des Ethanol von den gesammelten Extrakten wurden 113 g tiefrotes Öl isoliert. Der Gesamtcarotinoid-Gehalt im Extraktionsrückstand (87 g) betrug 4 Gew.-%. Die Extraktionsausbeute an Carotinoid betrug nach der Auskristallisation des Farbstoffes 60% bezogen auf den Gehalt des Ausgangsmaterials.

Beispiel 5

Carotinoid-Extraktion von pflanzlichem Ausgangsmaterial mit Aceton als Schleppmittel

200 g getrocknete Blüten von *Tagetes patula* (Gesamtcarotinoid-Gehalt: 4,0 Gew.-%, Wassergehalt:

8 Gew.-%) wurden mit 0,6 kg verdichtetem Propan bei 35 bar und 75°C extrahiert. Danach wurde unter den gleichen Bedingungen 1 kg Propan mit Aceton als Schleppmittel (15 Gew.-% bezogen auf Propan) durch den Extraktionsautoklaven geführt und anschließend mit 0,5 kg Propan ohne Schleppmittelleinspeisung nachextrahiert. Nach der Entnahme der gesammelten Extrakte aus dem Extraktabscheider, der bei 6 bar und 45°C betrieben wurde, konnten nach dem Abdestillieren des Schleppmittels 29 g intensiv gefärbter, öliger Extrakt isoliert werden. Im Extraktionsrückstand (171 g) wurden 0,9 Gew.-% Gesamtcarotinoide spektralphotometrisch bei 450 nm bestimmt. Die Extraktionsausbeute an Carotinoiden lag bei 80% bezogen auf das Ausgangsmaterial.

Beispiel 6

Carotinoid-Extraktion von Fermentationsrückstand mit Butan und Aceton als Schleppmittel

200 g getrockneter Fermentationsrückstand eines Carotinoid-bildenden Pilzes aus der Klasse der Zygomyceten (Carotinoidgehalt: 5,4 Gew.-%, Wassergehalt: 7 Gew.-%) wurden zunächst mit 1 kg verdichtetem Butan (50% n-, 50% i-Butan) bei 13 bar und 70°C extrahiert. Anschließend wurden weitere 1,5 kg Extraktionsgas unter zusätzlicher Einspeisung von Aceton (25 Gew.-% bezogen auf Butan) durch den Extraktionsautoklaven geführt. Der Extraktionsrückstand wurde anschließend mit 0,5 kg reinem Extraktionsgas nachextrahiert. Die jeweiligen Extrakte wurden gemeinsam im Extraktabscheider bei 4 bar und 50°C gesammelt. Nach der Entnahme aus dem Extraktabscheider wurde das Aceton destillativ entfernt, wobei 140 g tiefroter Extrakt gewonnen wurden, aus dem die Kristallisation des β-Carotins vorgenommen wurde. Im Extraktionsrückstand (60 g) wurden 2,1 Gew.-% Gesamtcarotinoid bestimmt. Die Extraktionsausbeute betrug somit ca. 85% bezogen auf den Gehalt des Ausgangsmaterials.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Extraktion von Carotinoid-Farbstoffen aus natürlichen Ausgangsmaterialien mit verdichten Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß das vorgetrocknete Ausgangsmaterial mit verdichtetem Propan und/oder verdichtetem Butan ggf. in Gegenwart eines organischen Schleppmittels bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C und Drücken zwischen 10 und 200 bar extrahiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt des Ausgangsmaterials < 80 Gew.-%, bevorzugt < 50 Gew.-%, besonders bevorzugt < 10 Gew.-% beträgt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Schleppmittel aus der Reihe Aceton, Ethylacetat, Butylacetat stammt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Schleppmittel aus der Reihe kurzkettige Alkohole mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methanol und Ethanol, Petrolether und reine Kohlenwasserstoffe, bevorzugt Hexan, stammt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Schleppmittel in Konzentrationen zwischen 5 und

50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 10 und 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge an verdichtetem Gas(-gemisch) eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion bei Temperaturen zwischen 50 und 90°C durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion bei Drücken zwischen 15 und 40 bar durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung des Extraktes durch Druckabsenkung auf 5 bis 10 bar und/oder durch Temperaturerhöhung auf > 45°C erfolgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zuerst mit dem verdichten Gas(-gemisch) vorextrahiert wird und dann die Extraktion durch Schleppmittelzugabe vervollständigt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Carotinoid-Farbstoffe aus dem abgeschiedenen Extrakt durch Kühlung auskristallisiert werden.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

This Page Blank (uspto)